

JP8194935

Title:
MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Abstract:

PURPOSE: To maintain high electromagnetic converting characteristics even if a magnetic recording medium is stored under a high temperature and a high humidity by a method wherein a magnetic layer containing magnetic powder and binder is provided on a nonmagnetic carrier to obtain the magnetic recording medium to which the required characteristics are given. **CONSTITUTION:** A magnetic layer containing magnetic powder and binder is provided on a nonmagnetic carrier to obtain a magnetic recording medium. The concentration of potassium ions eluting from 1g of the magnetic layer into water is at most 1000ppm, more preferably at most 800ppm. That is, when the magnetic layer is brought into contact with water, the concentration of potassium ions liberated into the water is not larger than 1000ppm. More concretely, when the magnetic layer is stored under a high temperature and a high humidity for a long time and moisture adheres to the magnetic layer, the concentration of potassium ions eluting from 1g of the magnetic layer into the moisture is not larger than 1000ppm. If the potassium ion concentration exceeds 1000ppm, the dispersibility is improved but the time aging stability is declined.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-194935

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/70				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平7-22228

(22) 出願日 平成7年(1995)1月17日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 斉藤 彰

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 庸彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 茂木 優子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 洋子 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 高温高湿下に長期間保存しても電磁変換特性等を劣化させることなく維持し得る塗布型の磁気記録媒体を提供する。

【構成】 磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を非磁性支持体上に設けてなる磁気記録媒体であって、該磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度が100ppm以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を非磁性支持体上に設けてなる磁気記録媒体であって、該磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度が100ppm以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記磁性層が、磁性粉末をアルカリ金属を含まない分散メディアで分散して得られたものである、請求項1に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁気記録媒体に係り、特に、高温高湿下に長期間保存しても電磁変換特性等を劣化させることなく維持し得る塗布型の磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、大容量の記録装置の普及に伴い、磁気記録の高密度化が要望されるようになり、このような需要に適した磁気記録媒体として、保磁力が高く、SFD（保磁力分布）が小さく、しかも飽和磁化が大きく、さらに経時安定性の高いことが要求されている。

【0003】 このため、特に8ミリビデオやDAT等の磁気記録媒体では、保磁力が高く、飽和磁化の大きい、鉄を主成分とするFe金属磁性粉末が磁性層に用いられている。磁気記録媒体はまた、良好な記録特性を得ると同時に長期保存に耐え得ることが要求されることから、Feにさらに希土類元素、Al、Si、Co等を添加したFe金属磁性粉末がこれら要求の実現のために種々提案されている（特開昭58-60504号、特開昭56-35705号公報、等）。

【0004】 特に最近、金属磁性粉末中にCoを従来に比してより多く含有させることによって記録特性の向上並びに長期保存性の向上を図る技術が注目され、研究・開発が行われている。このような例として、例えば特開平1-257309号公報には、CoをFeに対して6wt%以上含有させた磁気記録媒体用金属磁性粉末が記載され、これにより大きい飽和磁化が維持でき、保存特性が良好になることが開示されている。また特開平6-36265号公報には、Feに対して希土類元素を1~10wt%、Alおよび/またはSiを0.5~5.0wt%、Coを6~20wt%含有させた金属磁性粉末を用いた磁性層を有する磁気記録媒体が記載され、これにより保磁力や磁化量等の磁気特性が向上することが開示されている。

【0005】 さらに、磁性層の高性能化を図るために、第一鉄塩をNaOH等のアルカリ水溶液で中和してFe(OH)₂とする代わりにNa₂CO₃等の炭酸アルカリ等で中和してFeCO₃とし、これを経由してCo含有オキシ水酸化鉄を生成する方法が提案され、実用化されている。この方法によりCoの含有率が増大し、飽和磁化量(σ_s)、保磁力(H_c)が格段に向上したり、

ポアや枝分れのない表面を持ち、これを用いることにより、高性能磁気テープが得られる。

【0006】 しかしながら、上記のようにして得られたCo含有オキシ水酸化鉄を脱水、熱処理後、還元して得られるCo含有Fe金属磁性粉末は、カリウムイオン等の可溶性イオンを外部から取り込みやすく、このような可溶性イオン量が増大したFe金属磁性粉末を用いて磁気記録媒体を作製した場合、初期特性に優れるが、高温高湿下での保存において、可溶性イオンが不溶化塩となつて析出することがあり、製品のドロップアウト(DO)や出力低下等を引き起こしやすいという問題がある。

【0007】 したがって、上記問題点の対処策の1つとして、金属磁性粉末や磁気記録媒体に含まれる可溶性イオン量の低減化が考えられる。可溶性イオン量を低減する従来技術としては、磁性粉末中のカルシウムイオン量をあらかじめ0.003重量%以下にしておくこと（特公昭60-20807号公報）や、磁性粉末中の水溶性カルシウム量を100ppm以下とすること（特開平4-146519号公報）等が提案されている。これら以外にも、例えば特開昭60-150228号公報には強磁性合金粉末と結合剤を主体とする磁性層面から溶出される水溶性金属イオン量を10ppm/m²・100m以下とする磁気記録媒体が記載され、特開昭58-100402号公報には、熱処理後、水洗、加熱還元して得られた強磁性金属粉末を用いた磁気記録媒体が記載されている。

【0008】 しかしながら従来のいずれの方法においても、磁性粉末や磁気記録媒体の特性を損なわずに維持しつつ、しかも可溶性イオンを低減化するという、両者を同時に満足させることは難しかった。例えば特公昭60-20807号公報や特開平4-146519号公報のものでは、磁性粉末中の水溶性カルシウム含有量が低くなりすぎ、不溶化カルシウム塩の析出を防ぐことはできないものの、磁性粉末の凝集が起こって分散性が悪くなり、結果として磁気特性の低下を招くという不具合がある。また特開昭60-150228号公報のものでは、磁性層からの水溶性金属イオン量を上記所定量以下とするためには、水溶性金属イオンのなかでも特にDO発生の主要因と考えられるナトリウムイオン量、カルシウムイオン量の磁性層中の含有量を少なくとも上記溶出量以下に抑えることとなり、そのため磁性層成分中に含まれるこれら可溶性イオン量が低くなり過ぎて凝集が起こり、磁性塗料の分散性の低下を招くおそれがある。特開昭58-100402号公報のものにおいても、酸化鉄を熱処理後、水洗を行う際、蒸留水を用いて濾液の電離度が変化しなくなるまで水洗を行うことから、得られた磁性粉末中の可溶性イオンの含有量が低下し過ぎてしまい、同様に分散性の低下を招くおそれがある。

【0009】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、高温高湿下に長期間保存しても電磁変換特性等を劣化させることなく維持し得る塗布型の磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明によれば、磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を非磁性支持体上に設けてなる磁気記録媒体であって、該磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度が100ppm以下であることを特徴とする磁気記録媒体が提供される。

【0011】ここで、本願発明における磁性層とは、磁性層のみならず、該磁性層の可溶性カリウムイオン量に影響を与える非磁性層、下地層等のいわゆる下層も含む。磁性層の可溶性カリウムイオン量に影響を与え得るとは、例えば磁性層・非磁性層など、磁性層との層間で可溶性カリウムイオンが相互に移動することなどが挙げられ、結果的に磁性層の保存特性に悪影響を与え、経時安定性を低下せしめることとなる。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明に係る磁気記録媒体は、磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を非磁性支持体上に設けてなるもので、該磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度が100ppm以下、好ましくは80ppm以下である。ここで「磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度が100ppm以下」とは、該磁性層を水分に接触させた場合、磁性層1gからこの水分中へのカリウムイオンの遊離が濃度100ppm以下であることを意味し、具体的には、この磁性層を高温高湿下で長期間保存し、磁性層に水分等が付着した場合、該磁性層1gから水分中へ溶出されるカリウムイオンが100ppm以下の濃度であることをいう。カリウムイオン濃度が100ppmを超えると分散性は向上するものの、経時安定性が低下する。また、不溶性の塩がテープ表面に析出してしまい、ドロップアウトの増加、出力低下等の原因となる。

【0014】上述したように、本願発明における磁性層とは、磁性層のみならず、該磁性層の可溶性カリウムイオン量に影響を与え得る非磁性層、下地層等のいわゆる下層も含む。したがって「磁性層1g」からの上記カリウムイオン溶出濃度とは、非磁性層、下地層等の下層を設けている場合は、これら下層と磁性層とを合わせて1g中からのカリウムイオン溶出濃度を意味する。

【0015】この磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度は公知の方法により測定することができ、例えば、純水10ml中に磁性層成分1gを加え、これを温度60℃で1週間保持した後、上澄み液を取り、これを原子吸光法により分析して測定できる。

【0016】本発明において、磁性層に含まれる磁性粉末としては、通常、磁気記録媒体に用いられ得る磁性粉

末であれば如何なるものであってもよいが、強磁性粉末、強磁性合金粉末等が好適に用いられ得る。

【0017】強磁性粉末としては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 固溶体、Co化合物被着型 Fe_2O_3 、Co化合物ドーブ型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co化合物被着型 Fe_3O_4 、Co化合物ドーブ型 Fe_3O_4 、Co化合物被着型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とCo化合物被着型 Fe_3O_4 固溶体、Co化合物ドーブ型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とCo化合物ドーブ型 Fe_3O_4 固溶体等が挙げられる。なお、ここでCo化合物とは、酸化コバルト、水酸化コバルト、コバルトフェライト、コバルトイオン吸着物等のコバルトの磁気異方性を保磁力向上に活用する化合物をいう。

【0018】また、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe-Co 、 Fe-Ni 、 Fe-Co-Ni 、 Co 、 Co-Ni 等の強磁性金属元素を主成分とする強磁性合金粉末を用いる場合、金属(Fe 、 Co 、 Ni 等)または合金を70wt%以上含むことが好ましく、さらに好ましくは75wt%以上である。また、 Fe を主成分とし、さらに少なくともCoを含有する強磁性合金磁性粉末において、その Fe 原子に対するCo原子の量は0~40mol%、好ましくは6~35mol%である。さらに、 Fe および/またはCoを主成分とする強磁性合金粉末においては、さらにYを含む希土類元素を含有するものが好ましい。

【0019】本発明で用いられる磁性粉末は、好ましくは「針状」形状をなす。ここでいう「針状」とは、金属磁性粉末の長軸径が軸全長に亘ってほぼ同一径をなすもののみならず、長軸端部に向って徐々に径が狭まり長軸端部が比較的に尖鋭になっているもの（一般に紡錘状と呼ばれる）から長軸端部が半球または平坦に近いものまでを含む広い概念である。より具体的には、 $(X/k)^n + Y^n = 1$ の式を満たす X 、 Y を X 軸を中心に回転させて作られる形状であり、上記式中、 n が取り得る数値は $1 < n < 100$ であり、好ましくは $1.2 \leq n \leq 2.0$ 、より好ましくは $1.5 \leq n \leq 10$ である。なお k は、いわゆる軸比（長軸長/短軸径の比）を表し、好ましくは3~10である。また、長軸長は平均で0.05~0.2 μm であるのが好ましい。これらはTEM写真等によって確認することができる。このような「針状」磁性粉末形状とすることにより、流動特性を向上させることができる。この磁性粉末は、保磁力(H_c)が1500~2500 Oe、飽和磁化量(σ_s)が120~160 emu/g、BET法による比表面積が40~80 m^2/g 程度であるのが好ましい。さらにこの磁性粉末は表面に酸化皮膜を有するものであってもよく、このような酸化皮膜をもつ磁性粉末を用いた磁気記録媒体は、温度、湿度などの外部環境による磁化量の低下に対して有利である。

【0020】本発明において用いられる結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、電子線

感応型変性樹脂等が用いられる。これらは1種、あるいは2種以上を組み合わせ用いられるが、その組み合わせは磁気記録媒体の特性、工程条件に合せて適宜選択使用される。熱可塑性樹脂は、軟化温度が150℃以下、平均分子量5,000~200,000、重合度50~2,000程度のものが好ましい。熱硬化性樹脂、反応型樹脂および電子線感応型変性樹脂も、上記と同様の平均分子量、重合度のものが用いられ、塗布、乾燥、カレンダー加工後に加熱、および/または電子線照射することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。

【0021】これらのうち、熱可塑性樹脂のなかで塩化ビニル系共重合体とポリウレタン樹脂の組み合わせが最も好ましく用いられる。

【0022】塩化ビニル系共重合体は、塩化ビニル含有量が60~95wt%、特に60~90wt%のものが好ましく、平均重合度は100~500程度が好ましい。具体的には、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-マレイン酸、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリート、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリート-マレイン酸、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル(メタ)アクリレート、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-グリシジル(メタ)アクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-アリルグリシジルエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-アリルグリシジルエーテル等の共重合体が挙げられる。特に、塩化ビニルとエポキシ(グリシジル)基を含有する単量体との共重合体が好ましい。

【0023】ここで上記エポキシ基を有する単量体の例としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル等の不飽和アルコールのグリシジルエーテル類、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル類、グリシジル-p-ビニルベンゾエート、メチルグリシジリタコネート、グリシジリエチルマレート、グリシジルビニルスルホネート、グリシジル(メタ)アリルスルホネート等の不飽和酸のグリシジルエステル類、ブタジエンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、2-メチル-5,6-エポキシヘキセン等のエポキシドオレフィン類等が挙げられ、一般に共重合体中のエポキシ基の量が0.5wt%以上となる範囲で使用される。また塩化ビニルとエポキシ基を有する単量体のほかに必要に応じて使用できる他の単量体の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、メチルビニルエーテル、イソ

ブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のビニリデン、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ブチルベンジル、マレイン酸ジ-2-ヒドロキシエチル、イタコン酸ジメチル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等の不飽和カルボン酸エステル、エチレン、プロピレン等のオレフィン、

(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル等が挙げられる。また、この塩化ビニル系共重合体は、硫酸基および/またはスルホ基を極性基(以下「S含有極性基」と記す)として含有するものが好ましい。S含有極性基としては、例えば $-\text{SO}_4\text{Y}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ (ただし、Yは、Hまたはアルカリ金属を示す)等が挙げられ、これらのなかでも $-\text{SO}_4\text{K}$ 、 $-\text{SO}_3\text{K}$ (すなわちY=カリウム)が特に好ましい。これらはいずれか一方を含有するものであってもよく、あるいは両者を含有するものであってもよく、両者を含むときにはその比は任意である。

【0024】これらS含有極性基は、S原子として分子中に0.01~10wt%、特に0.1~5wt%含まれるのが好ましい。また極性基としては、必要に応じ、S含有極性基の他に、 $-\text{OPO}_2\text{Y}$ 、 $-\text{PO}_3\text{Y}$ 、 $-\text{COOY}$ (Yは、Hまたはアルカリ金属)、アミノ基($-\text{NR}_2$)、 $-\text{NR}_3\text{Cl}$ (Rは、H、メチル、エチル)等を含有させることもできる。

【0025】このような塩化ビニル系共重合体としては、特に特開昭60-238371号公報、同60-101161号公報、同60-235814号公報、同60-238306号公報、同60-238309号公報等に開示されたものが好適であり、具体的には、例えば日本ゼオン(株)製のMR-110、MR-105、MR-115等が挙げられる。これらは、塩化ビニル、エポキシ基を有する単量体、さらに必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を、過硫酸カリウム等のカリウムを有するラジカル発生剤の存在下に重合して得ることができる。

【0026】これらのラジカル発生剤の使用量は、単量体に対して通常は0.3~9.0wt%、好ましくは1.0~5.0wt%であり、重合においては水溶性のものが多く、乳化重合、メタノール等のアルコールを重合媒体とする懸濁重合や、ケトン類を溶媒とする溶液重合が好適である。この際、上述のカリウムを有するラジカル発生剤に加えて、通常塩化ビニルの重合に用いられる他のラジカル発生剤を使用することも可能である。これら他のラジカル発生剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネ

ート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルパレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノパレリン酸等のアゾ化合物；フェリシアン酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硫酸カリウム等が挙げられる。また、上記カリウムを有するラジカル発生剤に、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウム等の還元剤を組み合わせて、上述の化合物との水溶性レドックス剤としてもよい。さらに懸濁安定剤、乳化剤等を用いてもよい。

【0027】懸濁安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、マレイン酸-スチレン共重合体、マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体、マレイン酸-酢酸ビニル共重合体などの合成高分子物質、およびデンプン、ゼラチン等の天然高分子物質等が挙げられる。また、乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等のアニオン乳化剤やポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル等の非イオン性乳化剤等が挙げられる。また必要に応じてトリクロロエチレン、チオグリコール等の分子量調整剤を用いることもできる。

【0028】本発明における可溶性カリウムイオン溶出濃度をコントロールする最も重要な因子は、上述のカリウムを有するラジカル発生剤にある。すなわち、該カリウムを有するラジカル発生剤が目的化合物の塩化ビニル系共重合体中に不純物として取り込まれて残留する、あるいは、磁性層成分作成時（塗料化時）に該磁性塗料中に不純物として残留するため、これら塩化ビニル系共重合体、磁性塗料中の該カリウムを有するラジカル発生剤残留量を制御することによって、磁性層1g中からの可溶性カリウムイオン溶出濃度を100ppm以下とし、これにより磁性層の分散性、磁気記録媒体の保存特性等の向上を図ることができる。

【0029】カリウムを有するラジカル発生剤の塩化ビニル系共重合体への残留量の制御の具体例としては、①重合法を制御する、②重合後の乾燥方法を調整する、③重合後に十分に洗浄する、④樹脂の溶剤への溶解時にイオンの溶解性の高い極性溶媒ないし水を用いる、⑤溶剤溶解後に濾過する、⑥樹脂溶液のイオン交換を行う、等の方法がある。また塗料化時の制御としては、⑦塗料中の水分を制御する、⑧塗料のイオン交換を行う、等の方

法がある。

【0030】①重合法の制御としては、可溶性カリウムイオンを含む開始剤、触媒、乳化剤等の重合時に用いられる材料を、余剰分を発生させない、あるいはできるだけその発生を抑えるよう、添加時期、添加量等を制御するとともに、攪拌条件、反応温度等の反応環境を併せて調整する等の方法が挙げられる。

【0031】②重合後の乾燥方法の調整に関しては、スプレードライヤー等の加熱乾燥を用いると重合体中に可溶性カリウムイオンを有する化合物が残留しやすくなるので、乾燥前あるいは乾燥後に十分に洗浄を行うことが必要である。また凍結乾燥法等を用いることにより、水系溶媒中に可溶性カリウムイオンを溶け込ませて凍結させ、可溶性カリウムイオン量を減じることが可能である。

【0032】③重合後の洗浄については、上記②の乾燥方法と密接な関係があり、工業的に連続処理可能なスプレードライヤー等を用いた場合、乾燥工程の前および／または後に工業用水、水道水等で可溶性イオンを十分に洗い流すことで可溶性カリウムイオン溶出量の制御が可能である。

【0033】④溶解時に極性の高い溶剤（例えばテトラヒドロフラン：THF）を溶解用溶剤の30%以上用いて溶解することによって、カリウムを有するラジカル発生剤が溶剤不溶分として溶媒に残留することを防いだり、あるいはまた塗料の乾燥、ゲル化等に影響を及ぼさない範囲（概ね全溶剤の5%以下）で水を加えて同様の溶解効果を得ることも可能である。

【0034】⑤溶剤溶解後の濾過は、上記①の重合法の制御を行うことができない場合、樹脂洗浄をしても乾燥が困難な場合などにおいて最も有効な制御方法であり、その方法としては、例えば樹脂溶解後の濾過において用いる濾過手段の95%カット濾過精度が4.0~80.0μm、好ましくは4.0~75μmである濾過手段を用いて濾過することによって、溶剤不溶性（水可溶性）化合物を濾別することが可能となり、結果的に可溶性カリウムイオンを減じることが可能となる。

【0035】ここで、上記濾過手段の95%カット濾過精度は、例えば以下に示す方法で求めることができる。

- (1) 原液タンクに80リットルの水道水を注入する。
- (2) 原液タンクに試験用ダスト（JIS Z8901に規定された8種または11種）を4g投入して攪拌し、原液とする。なお、測定対象の濾過手段の95%カット濾過精度が1~10μmのときは試験用ダストとして11種を用い、10μm超のときは8種を用いる。
- (3) ポンプで加圧して原液を循環させ、濾過手段（フィルタ）で連続的に濾過する。このとき、原液の循環流量が40リットル/分間となるように、流量計102でモニターしながらポンプの加圧量を制御する。
- (4) 濾過開始から2分後に、原液タンク中の原液（濾

10

20

30

40

50

液)を採取する。

(5) 採取した濾液に含まれる試験用ダストの数量を、パーティクルカウンタ(例えば、光遮断方式のH I A C / R O Y C O)で測定する。

(6) 予め測定しておいた濾過前の原液中の試験用ダストの数量と、上記(5)で求めた濾過後の数量とを比較して、捕捉効率曲線を作成する。

(7) 捕捉効率曲線から、フィルタの捕捉効率が95%となる粒子径を求めてこの粒子径を95%カット濾過精度とする。

【0036】各濾過工程において用いる濾過手段には、デプスフィルタやメンブレンフィルタ等の各種フィルタを適宜選択して用いればよいが、異物の保持量が大きく長寿命であることから、デプスフィルタを用いることが好ましい。デプスフィルタは、体積濾過タイプのフィルタであり、通常、円筒状の濾材がハウジングに収められた構造をもつ。デプスフィルタの濾材には、PVA等の樹脂に三次元網目状の気孔を形成してスポンジ状としたものや、ポリプロピレン等の樹脂ファイバやグラスファイバ等を巻回したもの、その巻回したファイバを樹脂結合剤で固定したもの、ビーズを接着したもの等が用いられる。デプスフィルタの濾過方向は、通常、外周側から内周側に向う方向であり、通常、外周側から内周側に向って孔径が段階的に減少するか漸減する密度勾配が設けられている。この密度勾配は、フィルタ寿命を向上するためのものである。本発明では市販の各種デプスフィルタを用いることができる。例えば、上記各濾過工程の最終濾過手段には、上記方法により決定した95%カット濾過精度をもつ市販の各種フィルタから選択して好適に用いることができる。具体的には、例えば、鐘紡(株)製のデプスタイプカートリッジフィルタ(カネフィールRシリーズ、同RSシリーズ、同RPシリーズ、等)や、(株)ロキテクノ製のデプスタイプフィルタであるウルトラフィルタHTタイプ等から、所望の95%カット濾過精度を有するものを選択することが好ましい。

【0037】濾過に際して、被濾過処理物に加える圧力は0.5~10kg/cm²であることが好ましく、圧力損失は5kg/cm²以下であることが好ましい。

【0038】⑥樹脂溶液のイオン交換としては、樹脂溶液流路および/または樹脂溶液溶解時にイオン交換樹脂の筒を通したり、イオン交換樹脂を溶解機の中へ投入して攪拌することなどによって樹脂溶液の可溶性カリウムイオン量とイオン種をコントロールすることが可能である。

【0039】⑦塗料中の水分を制御する方法としては、塗料の乾燥、ゲル化等に影響を及ぼさない範囲(概ね全溶剤の5%以下)で水を加えて、塗料中のラジカル発生剤残留量の制御を図り、これにより可溶性カリウムイオン溶出濃度を制御することが可能である。

【0040】⑧塗料のイオン交換としては、塗料流路お

よび/または塗料分散時にイオン交換樹脂の筒を通したり、イオン交換樹脂を分散機の分散メディアの代わりに用いて攪拌することなどによって塗料の可溶性カリウムイオン量とイオン種をコントロールすることが可能である。

【0041】上述した塩化ビニル系樹脂と組み合わせて用いられるポリウレタン樹脂は、耐摩耗性および支持体への接着性が良い点で特に有効であり、その側鎖に極性基、水酸基等を有するものであってもよく、特に硫黄(S)または燐(P)を含有する極性基を含有するものが好ましい。

【0042】ポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオール等のヒドロキシル基含有プレポリマー、オリゴマーとポリイソシアネート含有化合物との反応により得られる樹脂の総称であって、下記に詳述する合成原料を数平均分子量で500~200,000程度に重合したもので、そのQ値(重量平均分子量/数平均分子量)は1.5~4程度である。

【0043】このポリウレタン樹脂は、用いる結合剤中において、ガラス転移温度T_gが-20℃≤T_g≤80℃の範囲で異なるものを少なくとも2種類以上、さらにその合計量が全結合剤の10~90wt%となるよう含有され、これら複数のポリウレタン樹脂を含有することで、高温環境下での走行安定性とカレンダー加工性、電磁変換特性のバランスが得られる点で好ましい。

【0044】また、塩化ビニル系共重合体とSおよび/またはP含有極性基含有ポリウレタン樹脂が、その重量混合比が10:90~90:10となるよう混合して用いられるのが好ましい。さらにこれらの樹脂に加えて、全体の20wt%以下の範囲で、公知の各種樹脂が含有されていてもよい。

【0045】上記のポリウレタン樹脂の原料のうち、ヒドロキシル基含有樹脂としてはポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール、ビスフェノールA等のアルキレンオキサイド付加物、各種のグリコールおよびヒドロキシル基を分子鎖末端に有するポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0046】ここで、ポリエステルポリオールのカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪酸ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の不飽和脂肪酸および脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等のトリおよびテトラカルボン酸等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0047】またポリエステルポリオールグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA等のエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリおよびテトラオールを併用してもよい。

【0048】ポリエステルポリオールとしては他にカプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルジオール鎖が挙げられる。

【0049】上記のポリウレタン樹脂の原料のうち、ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、ジメトキシビフェニレンジイソシアネート、ジイソシアネートジフェニルエーテル等のジイソシアネート化合物あるいは、全イソシアネート基のうち7モル%以下のトリレンジイソシアネートの三量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体等のトリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0050】ポリウレタン樹脂に含まれ得る極性基として、例えば、S含有基としては $-SO_3 M$ (スルホン酸基)、 $-SO_4 M$ (硫酸基)を、P含有極性基としては $=PO_3 M$ (ホスホン酸基)、 $=PO_2 M$ (ホスフィン酸基)、 $=POM$ (亜ホスフィン酸基)、 $-P=O$ (OM_1) (OM_2)、 $-OP=O$ (OM_1) (OM_2)、 $-COOM$ 、 $-NR_3 X$ 、 $-NR_2$ 、 $-OH$ 、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ 等から選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものを用いることが好ましい(ここで、M、 M_1 、 M_2 は、H、Li、Na、K、 $-NR_3$ 、 $-NHR_2$ を示し; Rはアルキル基もしくはHを示し; Xはハロゲン原子を示す)。なお、Mとしては特にNaが好ましい。これら極性基は、骨格樹脂の主鎖中に存在しても、分枝中に存在してもよく、原子として分子中に0.01~10wt%、特に0.02~3wt%含まれていることが好ましい。これらポリウレタン樹脂は公知の方法により、特定の極性基含有化合物および/または特定の極性基含有化合物

と反応させた原料樹脂等を含む原料とを溶剤中、または無溶剤中で反応させることにより得られる。

【0051】熱可塑性樹脂としては、上述の塩化ビニル系共重合体およびポリウレタン樹脂の他に、例えば(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマー、塩化ゴム、アクリルゴム、イソプレンゴム、エポキシ変性ゴム等が挙げられる。

【0052】熱硬化性樹脂としては、縮重合するフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ポリマー樹脂、メラニン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

【0053】上記樹脂のなかでも、末端および/または側鎖に水酸基を有するものが反応型樹脂として、ポリイソシアネートを使用した架橋や電子線架橋変性等が容易に利用できるため好適である。さらに末端や側鎖に極性基として $-COOH$ 、 $-SO_3 M$ 、 $-OSO_3 M$ 、 $-OPO_3 X$ 、 $-PO_3 X$ 、 $-PO_2 X$ 、 $-N^+ R_3 Cl^-$ 、 $-NR_2$ 等をはじめとする酸性極性基、塩基性極性基等を含有していてもよく、これらの含有は分散性の向上に好適である。これらは一種単独で使用しても、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0054】上記樹脂を硬化する架橋剤としては、各種ポリイソシアネートを用いることができ、なかでも、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート等の1種以上を、トリメチロールプロパン等の水酸基を複数有するものに変性した架橋剤、またはジイソシアネート化合物3分子が結合したイソシアヌレート型の架橋剤を用いることが好ましい。架橋剤は樹脂100重量部に対し1~50重量部の割合で配合するのが好ましく、この架橋剤により樹脂に含有される水酸基等と三次元的に結合して塗膜層の耐久性が向上できる。架橋剤は、具体的には日本ポリウレタン工業(株)製のコロネートL、HL、3041、旭化成工業(株)製の24A-100、TPI-100、BF・Goodrich社製のデスモジュールL、N等が挙げられる。

【0055】一般に、このような反応性または熱硬化性樹脂を硬化するには、加熱オープン中で50~80℃にて6~100時間加熱したり、あるいは低速度にて、80~120℃のオープン中を走行させたりする。

【0056】さらに上記共重合体に公知の手法により、(メタ)アクリル系二重結合を導入して電子線感応変性を行ったものを使用することも可能である。ここでアクリル系二重結合とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミドの残基である(メタ)アクリロイル基をいう。

【0057】この電子線感応変性を行うには、トリレンジイソシアネート(TDI)と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(2-HEMA)との反応物(アダクト)を樹脂と反応させるウレタン変性や、エチレン性不飽和二重結合を1個以上およびイソシアネート基1個を1分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマー(2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等)を樹脂と反応させる改良型ウレタン変性、さらには水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し(メタ)アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸を有する化合物を反応させてエステル変性する方法等がよく知られているが、これらのなかでも、改良ウレタン変性が、塩化ビニル系樹脂の含有比率を上げて脆くならず、しかも分散性、表面性に優れた塗膜を得ることができるため好ましい。

【0058】また、その電子線感応基含有量は、製造時の安定性、電子線硬化性等から水酸基成分中1~40モル%、好ましくは10~30モル%であり、特に塩化ビニル系共重合体の場合1分子あたり1~20個、好ましくは2~10個の官能基となるようにモノマーを反応させると分散性、硬化性ともに優れた電子線硬化性樹脂を得ることができる。これら電子線感応変性樹脂を用いる場合、架橋率を向上させるために従来公知の多官能アクリレートを1~50wt%混合して使用してもよい。

【0059】電子線感応変性樹脂を結合剤として用いた場合の硬化に際しての照射線源としては、吸収線量の制御、製造工程ラインへの導入、電離放射線の遮蔽の見地から、電子線を使用する方法および/または紫外線を使用する方法が有利である。電子線の場合には加速電圧100KV~750KV、好ましくは150~300KVの電子線加速器を用い、吸収線量を20~200キログレイになるように照射するのが好都合である。また電子線架橋に際しては、酸素濃度が1%以下のN₂、H₂e、CO₂等の不活性ガス雰囲気中で電子線を照射することが重要で、これは放射線照射により生じたO₃等がラジカルを捕捉するのを防ぐためである。一方、紫外線を用いる場合には、電子線硬化性樹脂を含有する結合剤の中には、従来公知の光重合増感剤が加えられ、その照射については、キセノン放電管、水素放電管等の紫外線電球等を用いばよい。

【0060】このような本発明で用いる結合剤は、当然のことながら可溶性カリウムイオン量が少ない方が好ましい。また、この結合剤は磁性粉末100重量部中に5~50重量部含有される。

【0061】本発明に係る磁気記録媒体は、上述の磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を非磁性支持体上に設けてなるもので、該磁性層は、従来から慣用的に行われている方法により作製し、非磁性支持体上に塗設して設けることができる。例えば、上記磁性粉末と結合剤に、さらに潤滑剤や、帯電防止効果、分散効果、可塑効果等を発現させるための添加剤、無機質粉末、カーボンブラック、非強磁性有機質粉末等を加え、これを有機溶剤に混練、分散して高濃度磁性層成分を調製し、次いでこの高濃度磁性層成分をさらに溶媒で希釈して磁性層成分(磁性塗料)を調製した後、非磁性支持体の表面に塗布する。

【0062】磁性層成分の作製においては、通常、プレミックス、例えばニーダー等を用いて高固形または高濃度で混練を行ったり、あるいは高速攪拌機で材料を混合した後、希釈し若しくはそのまま、サンドグラインダーミル等のメディア攪拌型ミルを用いて分散を行う。分散においては従来より、分散メディアとしてSiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃等にNa₂O、K₂Oを加えた軟質ガラスビーズを用いているが、これら軟質ガラスビーズを用いた場合、そこに含まれるアルカリ金属イオン(特にカリウムイオン)がビーズから磁性層成分中に溶出され、そのため磁性層成分中の可溶性イオン含有量が多くなり、高温高湿下で長期保存した場合、不溶化カルシウム塩の析出を促す結果となっていた。

【0063】本発明においては、好ましくは、磁性粉末をアルカリ金属を含まない分散メディアを用いて分散して磁性層成分を調製する。分散メディアとしてアルカリ金属を含まないものを使用することにより、分散工程における磁性層成分中へのカリウムイオンの溶出、増加がなく、析出物を防ぐことができる。

【0064】このアルカリ金属を含まない分散メディアとしては、例えば軟質ガラスビーズを無アルカリ化したもの: SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃、ZrO₂、B₂O₃、TiO₂等からなる硬質ガラスビーズ; ZrO₂Y₂O₃、ZrO₂MgO、Al₂O₃、(ZrO₂、SiO₂)、(ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃)TiO₂、SiAlON等からなるセラミックビーズ; 鉄の合金、例えばSUS304、306等の金属ビーズ等が挙げられる。このなかでも特に、アルカリ金属を含まず、耐摩耗性の良好なセラミックビーズが好ましい。

【0065】分散メディアの分散機への投入量は、分散機の形状(横型か縦型か、ピン型かディスク型か、ギャップ型かスクリーン型か)、主軸の回転数、被分散物の塗料粘度、流量などにより大きく異なる。そのため分散性だけでなく、製造上の条件を加味して分散メディアの投入量を決めることが好ましい。また、分散メディアの粒径は、0.2~2mm程度が好ましく、より好ましくは0.5~1.5mmで、塗料により高分散化が要求さ

れる場合は小径ビーズが好ましい。また、ビーズ種については、ガラスビーズに比べ比重の大きい(3~6)セラミックビーズが好ましい。

【0066】磁性塗料作製時に用いる有機溶剤としては、特に制限はないが、結合剤の溶解性、相溶性および乾燥効率等を考慮して適宜選択される。例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、ジオキサン、テトヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、塩素置換炭化水素類等の希釈剤ないし溶剤を単一溶剤またはこれらの任意比率の混合溶剤として用いる。

【0067】これら有機溶剤は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれていてもかまわないが、その含有量は有機溶剤中5wt%以下が好ましく、さらに好ましくは3wt%以下である。不純物が多いと磁性粉の分散性、塗料の貯蔵安定性、磁性層の硬化特性、媒体における保存特性等に悪影響を及ぼす。

【0068】これら有機溶剤は、塗料の粘度を塗布の段階でコーンプレート型または二重円筒型粘度計によるシェアレイト3000sec⁻¹において5~100cpとするように、結合剤総量に対して10~10000wt%、特に100~5000wt%の割合で使用される。磁性塗料全量に対する使用割合としては、固形分(不揮発分)濃度が5~45wt%、好ましくは10~35wt%程度となるように用いるのがよい。ただし、その溶剤種、混合比率、使用量の決定には塗料に用いられている顔料の種類、比表面積、粒子サイズ、磁性粉であればその磁化量、顔料の体積または重量充填度、さらには塗料の希釈安定性等を考慮して上記の粘度範囲になるよう調整して用いればよい。

【0069】また、有機溶剤添加操作は、磁性塗料の製造の各工程において段階的に行うことが好ましく、流量規制してタンク内に攪拌しながら順次添加したり、配管で塗料と徐々に混合する等の操作を行うことがよく、さらに可能であれば有機溶剤添加または希釈時に濾過および/または分散処理を行うことがさらに好ましく、これらの操作を行うことにより磁性塗料の安定性と凝集物、異物の発生を抑えることが可能となるからである。

【0070】なお、このような本発明で用いる有機溶剤は、当然のことながら可溶性カリウムイオン量が少ない方が好ましい。

【0071】潤滑剤としては、公知の種々の潤滑剤を用いることができるが、特に脂肪酸および/または脂肪酸エステルを用いるのが好ましく、炭素数12~24

(不飽和結合を含んでもよく、また分枝していてもよい)の一塩基性脂肪酸、炭素数10~24(不飽和結合を含んでもよく、また分枝していてもよい)の一塩基性

脂肪酸と炭素数2~22(不飽和結合を含んでもよく、また分枝していてもよい)の1価、2価、3価、4価、5価、6価アルコール、ソルビタン、ソルビトール等の環状もしくは多糖類還元アルコール等のいずれか1つとからなるモノ脂肪酸エステル、ジ脂肪酸エステル、トリ脂肪酸エステル、これらの混合物、または2種類以上を併用してもよい。

【0072】これらの具体例として、一塩基性脂肪酸についてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸、エルカ酸、エライジン酸等が挙げられ、脂肪酸エステルについては、ブチルミリスレート、ブチルパルミレート、ブチルステアレート、ネオペンチルグリコールジオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリスステアレート、オレイルオレート、イソセチルステアレート、イソトリデシルステアレート、オクチルステアレート、イソオクチルステアレート、アミルステアレート、ブトキシエチルステアレート等が挙げられる。

【0073】これら脂肪酸および/または脂肪酸エステルの潤滑剤、分散剤としての効果は、強磁性微粉末に対して、その合計量として0.1wt%以上含有させることによって出現し、含有率を増加させることによりその効果は顕著になるが、上記合計量が20wt%を超えると、磁性層中に留まりきれずに塗膜表面に吐出し、磁気ヘッドを汚したり、出力を低下させる等の悪影響を及ぼす。そのため脂肪酸および/または脂肪酸エステルの磁性層中における含有量は、強磁性微粉末に対してその合計量として0.1~20wt%、より好ましくは1~15wt%、最も好ましくは1~12wt%である。

【0074】またこの潤滑剤は、磁性層以外にもバックコート層、下地層等に含有させることが好ましく、特に磁性層が薄い場合等は、下地層に含有させることでスチル耐久性の向上ができるため有効である。さらに、バックコート層がある場合は、潤滑剤をバックコート層側に多く含有させて、磁性層表面への転写による表面潤滑性の向上を図ることができる。

【0075】これらの脂肪酸および/または脂肪酸エステルは必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は40%以下が好ましく、さらに好ましくは20%以下である。

【0076】また、用いられる脂肪酸、脂肪酸エステル、添加剤等のすべてまたはその一部は、磁気記録媒体構成用の塗料製造のどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に顔料粉末と混合する場合、顔料粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合、溶剤に希釈または分散させた溶液を予め塗布した層上に塗布する等の方法がある。

【0077】なお、このような本発明で用いる潤滑剤は、当然のことながら可溶性カリウムイオン量が少ない方が好ましい。

【0078】磁性塗料中には、さらに通常、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果等を発現させるための添加剤が含有される。例えば、シリコンオイル類、フッ素オイル、フッ素置換炭化水素基含有のアルコール、脂肪酸、エステル、エーテル類、パラフィン類、前記塩基性脂肪酸類の金属(Li、Na、K、Ca、Ba、Cu、Pb等)塩類、前記脂肪酸エステル製造用アルコール類、アルコキシアルコール類、ポリエチレンオキシド付加モノアルキルエーテルの脂肪酸エステル類、脂肪族または環状アミン類、脂肪酸アミド類、第四級アンモニウム塩類、ポリオレフィン類、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、ホスホニウムまたはスルホニウム等のカチオン系界面活性剤およびそのアルカリ金属塩、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤およびそのアルカリ金属塩、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。なお、これら界面活性剤については「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。

【0079】これら添加剤の配合量は、磁性粉末に対して総計10wt%以下、特に0.01~5wt%とし、磁性粉末が存在しない場合には、結合剤に対して0.005

【0080】さらに、磁性塗料中には無機化合物を含有させてもよい。使用できる無機質粉末としては、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質粉末が挙げられる。具体的には、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、 δ -アルミナ、三酸化ニクロム、 α -酸化鉄、 γ -酸化鉄、ゲータイト、 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、窒化珪素、窒化硼素、炭化珪素、炭化チタン、炭化モリブデン、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫化亜鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、人造ダイヤモンド等が単独または組み合わせて使用される。これらの無機化合物は、磁性粉末に対して、重量比率で0.1~20wt%の範囲で用いられる。またこれらの無機化合物は磁性層の要求特性に合わせて適宜組み合わせる用いられよい。

【0081】これら無機質粉末の粒子の形状、サイズ等

は任意に設定すれば良いが、粒子形状は球状、粒状または多面体が好ましく、粒子サイズは好ましくは0.01~0.7 μm であり、これらは必要に応じて、媒体に要求される耐久性とヘッド摩耗および最短記録波長における出力のバランスから適宜選択すれば良く、単一系でも混合系でも良く、単独で粒度分布等を選択することもできる。

【0082】上記の無機化合物は、必ずしも100%純粋である必要はなく、主成分が70%以上であれば効果は減少しない。

【0083】またこれらの無機化合物は水に可溶なアルカリ金属、アルカリ土類金属、塩素、硫酸、硝酸等のイオンが少ないことが必要で、その量が多いと媒体化したときの保存特性に悪影響を及ぼす。さらに、これらの無機化合物は、磁性粉末との混練時または分散時に同時に添加しても良いし、あらかじめ結合剤で分散しておいて、磁性塗料の分散時に添加してもかまわない。

【0084】さらに、磁性塗料中には、カーボンブラックを含有させてもよい。カーボンブラックとしてはファーンズカーボンブラック、サーマルカーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。これらのカーボンブラックの粒子サイズ等は任意に設定すれば良いが、媒体に要求される電気抵抗と摩擦特性および最短記録波長における出力のバランス(表面粗さ)から適宜選択すれば良く、単一系でも混合系でも良く、単独で粒度分布等を選択することもできる。これらカーボンブラックの平均粒径は10~400nm、好ましくは20~350nmであり、さらに詳細には、電磁変換特性を優先的に考慮すると20~40nmが好ましく、摩擦特性を重視する場合は40~350nmの範囲で電磁変換特性において許容される可能な限り大きな粒径を用いることが好ましい。また、カーボンブラックの選定においては、粒子サイズのみならず、BET値、DBP値を考慮する必要があるが、カーボンブラックの粒子サイズ、BET値およびDBP値は密接に関係するため、単独でかけ離れた数値とすることは実現不可能であるため、これらの三要素は媒体の要求特性と塗料における分散特性、流動特性とにより実験的に選定することが必要である。

【0085】これらのカーボンブラックは、結合剤に対して、重量比率で10~500wt%、あるいは磁性粉末に対して、0.1~20wt%の範囲で用いられるが、媒体の要求特性と塗料における分散特性、流動特性とにより実験的に選定することが必要である。これらのカーボンブラックは磁性層、バックコート層、下地層等の要求特性に合わせて適宜組み合わせる用いられよい。さらに、これらのカーボンブラックは、磁性粉との混練時または分散時に同時に添加しても良いし、あらかじめ結合剤で分散しておいて、磁性塗料の分散時に添加してもかまわない。また、これらのカーボンブラックを潤滑剤、分散剤等で表面処理したり、表面の一部をグラファ

イト化したもの等を使用しても構わない。本発明で利用できるカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0086】なお、このカーボンブラックは、本発明で用いる場合、当然のことながら可溶性カリウムイオン量が少ない方が好ましい。

【0087】さらに磁性塗料中には、非強磁性有機質粉末を含有させてもよい。用いられる非強磁性有機質粉末としては、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、フッ化炭化水素樹脂粉末、ジビニルベンゼン系樹脂粉末等が挙げられる。このような非強磁性有機質粉末は、結合剤に対して、重量比率で0.1~20wt%の範囲で用いられる。

【0088】なお、この非強磁性有機質粉末は、本発明で用いる場合、当然のことながら可溶性カリウムイオン量が少ない方が好ましい。

【0089】このような磁性塗料が塗設される非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホンセルローストリアセテート、ポリカーボネート等の公知のフィルムを使用することができ、好ましくは、PET、PEN、芳香族ポリアミドであり、さらに好ましくは、PETないしPENの2種ないし3種による多層共押出しによる複合化フィルムまたは芳香族ポリアミドであり、これらのフィルムを使用すると電磁変換特性、耐久性、摩擦特性、フィルム強度、生産性のバランスが得やすい。

【0090】また、これらの非磁性支持体には、フィラーとしてAl、Ca、Si、Ti等の酸化物や炭酸塩等の無機化合物、アクリル樹脂系微粉末等の有機化合物等を添加することが好ましく、これらの量と大きさにより表面性を自由にコントロールすることが可能となり、電磁変換特性、耐久性、摩擦特性等をコントロールすることが可能である。

【0091】さらに、これら非磁性支持体には、あらかじめコロナ放電処理、プラズマ放電および／または重合処理、易接着剤塗布処理、除塵処理、熱および／または調湿による緩和処理等を行ってもよい。

【0092】これら非磁性支持体の中心線表面粗さが0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用する必要があり、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけでなく、0.5μm以上の粗大突起がないことが好ましい。

【0093】また、非磁性支持体のテープ走行方向およ

びテープ幅方向のいわゆるF-5の値は、好ましくは5~50Kg/mm²であり、テープ長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に民生用DVTテープのように幅方向の強度を高くする必要がある場合もある。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは、0.5%以下である。

【0094】また、非磁性支持体の破断強度は、両方向とも5~100Kg/mm²が好ましく、弾性率は100~2000Kg/mm²が好ましい。

【0095】本発明において非磁性支持体の形態は特に制限はなく、テープ状、フィルム状、シート状、カード状、ディスク状、ドラム状等の形態を取り得、非磁性支持体の厚みも用途に応じて適宜に最適なものが選択される。

【0096】本発明の一態様としては、非磁性支持体と磁性層との間に少なくとも1層の下層を設けることである。この下層には磁性粉末または非磁性粉末の他に、上記磁性層形成で用いた結合剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤、分散剤等の添加成分を適宜添加し、有機溶剤に混練、分散して形成することができる。なお、本発明では、この下層を設けた場合、下層が水と接触した際の該下層と上層磁性層との合計1g中からの可溶性カリウムイオン溶出濃度の合計が100ppm以下であるものとする。

【0097】この下層に用いられる磁性粉末としては、酸化鉄磁性粉末、強磁性金属粉末、板状六方晶フェライト、二酸化クロム等が挙げられる。

【0098】この下層に含まれる非磁性粉末としては、前述の無機化合物を用いればよく、その形状はいかなるものでもよいが、針状であることが好ましい。粉末の形状が針状のものをを用いると下層の表面の平滑性を向上させることができ、その上に積層される磁性層の表面の平滑性も向上させることができる。粉末の平均長軸長は0.3μm未満であり、好ましくは0.20μm未満であり、平均短軸径は0.05μm未満であり、好ましくは0.03μm未満である。粉末の軸比としては通常2~15であり、好ましくは3~10である。ここでいう軸比とは、平均短軸径に対する平均長軸長の比（平均長軸長/平均短軸径）のことをいう。非磁性粉末のBET法による比表面積は10~250m²/g程度であり、好ましくは20~150m²/gである。

【0099】また、非磁性粉末がSi化合物および／またはAl化合物により表面処理されていることが好ましい。表面処理工程を経ることにより可溶性イオン量が減少するとともに、表面処理のなされた非磁性粉末を用いると磁性層である上層の表面状態を良好にすることができ、前記Siおよび／またはAlの含有量としては、

非磁性粉末に対してSi、Alとも0.1~10重量%であることが好ましい。この下層は乾燥膜厚0.3~3.0 μ m程度となるよう非磁性支持体上に塗設される。

【0100】この下層上に、磁性層が乾燥膜厚で0.08~1.0 μ m程度となるよう塗設される。さらに、非磁性支持体の磁性層が設けられていない面（裏面）には、磁気記録媒体の走行性の向上、帯電防止および転写防止等を目的として、公知のバックコート層を適宜設けることが好ましい。バックコート層の可溶性イオン量も

10 磁性層以下にすることが好ましい。

【0101】次に、本発明の磁気記録媒体の製造工程について説明する。

【0102】まず、本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。

【0103】個々の工程はそれぞれ2段以上に分れていてもよく、また原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。

【0104】磁性塗料の混練にあたっては、各種の混練機を使用することができる。この混練機としては、例えば二本ロールミル、三本ロールミル、オープンニーダー、連続式二軸混練機、連続式一軸混練機、加圧ニーダー、プラネタリーミキサー等が挙げられ、高速攪拌機としては高速インペラー分散機、高速ストーンミル、ディスペー、高速ミキサー、ホモジナイザー等が挙げられ、メディア攪拌型ミルとしてはボールミル、ペブルミル、コボルミル、サンドグライNDER、ピン型ミル、ウルトラファインミル、アトライター、バスケットミル等が挙げられる。

【0105】連続ニーダーまたは加圧ニーダーを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30wt%以上が好ましい）および強磁性粉末100wt%に対し15~500wt%の範囲で混練処理される。

【0106】また、各工程において使用可能な塗料の分散においては高比重の分散メディアを用いることが望ましく、前述のジルコニア等のセラミック系メディアが好適である。

【0107】巻き出しロールから引き出された長尺・フィルム状の非磁性支持体上には、グラビアコート、リバースロールコート、エクストルージョンノズルコート等の公知の種々の塗布手段によって塗料が塗布される。

【0108】一般に、塗料の塗布前には非磁性支持体に、クリーニングおよび表面調整等の目的で、水や溶剤等を使用する湿式クリーニング、不織布や極微細繊維織物等をワイパーとして使用する乾式クリーニング、圧搾空気やバキューム、イオン化空気等を使用する非接触式クリーニング等の公知の種々の手段によって処理が行わ

れ、塗料の非磁性支持体との密着性や塗布面を向上させる目的等で、コロナ放電、紫外線照射、電子線照射等の公知の種々の非接触表面処理が行われることも多い。

【0109】さらに、水系下塗り剤、エマルジョン系下塗り剤、溶剤系下塗り剤等の下塗りを前記の表面処理と合わせてまたは単独で密着性の向上等を目的として行うこともあり、技術的には樹脂だけの下塗りに変えて、非強磁性の無機顔料や有機顔料を結合剤中に分散させた塗料を下塗り層として塗布してもよく、先の表面処理と併用してもかまわない。

【0110】一般に磁性層は単独で塗布形成されるが、より高度な機能をもたせるために2層以上の複数層を設けることも可能で、その場合には磁性層や非強磁性層を、ウェットオンドライ法やウェットオンウェット法等の公知の方法を用いて行えばよい。

【0111】このような塗布工程の後に、通常は、次工程として非磁性支持体上に設けられた磁性塗料のウェット膜面のスムージングや塗膜規制等に関する種々の処理が行われる。スムージング手段としては、樹脂、金属、セラミックス類のフィルムやバー等を接触させたり、永久磁石、電磁石等による磁界や超音波による振動等の非接触法等の公知の方法が使用でき、要求特性によって単独であるいは併用することができる。

【0112】また、磁性層を設けた後、磁場を印加して、層中の磁性粒子を配向させることが必要で、その配向方向は、媒体の走行方向に対して長手方向、垂直方向、斜め方向のいずれであってもよく、所定方向へ向けるためフェライト磁石や希土類磁石等の永久磁石、電磁石、ソレノイド等で1000G以上の所定方向に磁界を印可したり、これらの磁界発生手段を複数併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように、配向前に予め適度の乾燥工程を設けたり、配向と同時に乾燥を行う等して配向を行ってもよいし、フロッピーディスクの場合には、塗布によって自然に配向された磁性粉を永久磁石、電磁石、ソレノイド等で、できるかぎり無配向状態にしてもよい。

【0113】このようにして塗設後処理の行われた磁性塗料は、通常、乾燥炉等の内部に設けられた熱風、遠赤外線、電気ヒーター、真空装置等の公知の乾燥および蒸発手段によって、または紫外線ランプや放射線照射装置等の公知の硬化装置によって乾燥・固定される。

【0114】乾燥温度は、室温から300℃程度までの範囲で、非磁性支持体の耐熱性や溶剤種、濃度等によって適宜選定すればよく、また乾燥炉内に温度勾配をもたせてもよく、乾燥炉内のガス雰囲気は、一般の空気または不活性ガス等を用いればよい。

【0115】紫外線ランプや放射線照射装置によって乾燥を行うときは、硬化反応が起こるので後加工を考慮した場合は、可能な限り他の乾燥手段を利用する方がよい。

【0116】また、溶剤を含んだままで紫外線や放射線を照射することは、発火や発煙を伴うことがあるので、この場合にも可能な限り他の乾燥手段を併用することが好ましい。

【0117】このようにして磁性層を乾燥した後に、必要に応じて表面平滑化処理としてカレンダー処理を行うが、カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロール（カーボン、金属やその他の無機化合物を練り込んであるものでもよい）と金属ロールの組合わせ（3ないし7段の組合わせ）、または、金属ロール同志で処理することもでき、その処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上であり、また線圧力は好ましくは200 kg/cm、さらに好ましくは300 kg/cm以上であり、速度は20m/分～700m/分の範囲である。カレンダー処理後、磁性層、バックコート層、非磁性層の硬化を促進するために、40℃～80℃の熱硬化処理および／または電子線照射処理を施してもかまわない。次いで、所定の形状にし、さらに二次加工を行い、磁気記録媒体を作製する。

【0118】その後は、必要に応じてバーニッシュ処理またはブレード処理を行ってスリッティングされる。

【0119】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲はこれによって何ら制限されるものでないことはいうまでもない。

【0120】なお、本実施例における磁気記録媒体の特性評価は、下記基準に従った。

【0121】〔磁気記録媒体の特性評価〕

〔磁気特性〕東英工業（株）製VSMを用いて、印加磁界10kOeで磁気測定を行い、残留磁束密度（Br）、角型比Br/Bmを測定した。

【0122】〔電磁変換特性〕Hi-8デッキ（ソニー（株）製EVS-900）を用いて、7MHzの波長の記録信号の再生出力を測定した。このときのrefはTDK-refテープで行った。

【0123】〔カリウムイオン溶出濃度〕純水10mlを入れたポリプロピレン製の容器に、試料のテープの塗膜で1gになるようにした量を完全に浸るように入れ、密封した。これを温度60℃の恒温槽に入れ、1週間保持した後、上澄み液を取り、各磁気テープ1gからの水中へのカリウムイオン溶出濃度を原子吸光法で常法により測定した。

【0124】〔保存DO増加量、電磁変換特性劣化〕作製した磁気テープを、気温50℃、80%RHの環境下にて5日間、カセットの状態で保存した。保存前に記録再生を行い、同じところを保存後再生および記録再生して、ドロップアウトおよび7MHz出力を測定した。

【0125】ドロップアウトは電磁変換特性を測定した

デッキと同じEVS-900（ソニー（株）製）を用い、10μsec/−16dBと3μsec/−10dBを測定した。測定時間は10分間とし、6回測定の平均値を求めた。電磁変換特性劣化は、保存前と保存後の電磁変換特性の出力差を算出した。

【0126】〔目づまり発生率〕0℃で60%RH、40℃で80%RHの各磁気テープ108mを全長記録後、100回の全長繰返し再生を行い、各環境下において3dB以上1分間以上のRFの出力低下が認められたものを目づまりとし、そのサンプル数をカウントし、測定全サンプルに対する比率を発生率として求めた。

【0127】（実施例1）FeCl₂・4H₂O 100g（5.0mol）を45℃に保温した10リットルのH₂Oに溶解させ、これに塩化コバルト（CoCl₂）をCo量がFeに対して15.0重量%となるように溶解し攪拌混合した。この溶液に、Na₂CO₃ 1060g（10.0mol）を10リットルのH₂Oに溶解させた45℃の水溶液を徐々に添加しながら攪拌して懸濁液とし、終了後60分間攪拌混合した。

【0128】この懸濁液の温度を45℃に保ちながら、10リットル/分の流量で空気を吹き込みながら6時間攪拌を続けた。その後室温まで放冷、濾過し、残渣を水洗し、60℃で24時間乾燥して針状のオキシ水酸化鉄を得た。

【0129】得られたオキシ水酸化鉄100gを6リットルのH₂O中に投入して攪拌混合し、これに塩化イットリウム（YCl₃・6H₂O）をY量がFeに対して8.0重量%になるように溶解した1リットルの水溶液を加えて攪拌混合し、さらにpHが8になるようにNaOH水溶液を加え、攪拌混合した。次にケイ酸ナトリウム（Na₂SiO₃）をSi量がFeに対して1.5重量%、アルミン酸ナトリウム（Na₃AlO₃）をAl量がFeに対して4.0重量%になるように溶解した1リットルの水溶液を加え、さらに、pHが8になるようにNaOH水溶液を添加した。これを十分攪拌した後、濾別し、残渣を水洗した後、乾燥を行った。

【0130】このようにして得られたオキシ水酸化鉄を窒素雰囲気下で600℃、1時間熱処理した。

【0131】次にこれを温度480℃、水素流量1リットル/minで6時間かけて還元した。次いで、これを室温まで冷却した後、窒素ガス中に徐々に空気を流し込み、徐酸化皮膜を磁性粉表面に形成し、金属磁性粉末を得た。

【0132】得られた金属磁性粉末は、TEM写真から、平均長軸長（L）=0.11μm、軸比（Lw）=6であった。なお、この金属磁性粉末におけるCo量、Si量、Al量、Y量はICP発光分析により確認した。また、ESCA等の結果から、Si、Al、Yはおもに粉体表面に存在していることがわかった。

【0133】この金属磁性粉末を用いて、磁気記録媒体

(磁気テープ)を作製した。すなわち、上記磁性粉末試料に下記の磁性層組成の一部またはすべてを、ニーダーで混練した後、分散メディアとしてセラミックビーズ ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ が99重量部以上、 SiO_2 0.04重量部未満)を用いてサンドミルで分散、混合、希釈を行い、磁性塗料を作製した。

【0134】得られた磁性塗料に硬化剤(コロネート L; 日本ポリウレタン工業(株)製)を3.3重量部混合添加し、乾燥厚みが2.5 μm になるように、表面粗

(磁性層組成)

金属磁性粉末	100.0重量部
塩化ビニル系共重合体(注1)	8.3
ポリエステルポリウレタン	8.3
(UR8700; 東洋紡績(株)製)	
α -アルミナ(HIT60A; 住友化学工業(株)製)	8.0
(可溶性ナトリウムイオン10ppm含有)	
(可溶性カリウムイオン2ppm含有)	
ステアリン酸	1.0
ステアリン酸ブチル	1.0
メチルエチルケトン	111.0
トルエン	111.0
シクロヘキサノン	74.0

(注1) 上記塩化ビニル系共重合体の合成は、下記の条件で表1の成分を重合させることにより行った。すなわち、脱イオン水に成分A(エポキシ基を有する単量体)としてアリルグリシジルエーテル25重量部、重合開始剤として過硫酸カリウム5重量部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部、さらに水酸化ナトリウム0.7重量部をオートクレーブに投入、脱気後、塩化ビニル100重量部を仕込んで昇温後、重合反応を開始し、重合開始と同時に成分B(水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物)としてヒドロキシメタクリレート10重量部を連続的にオートクレーブに投入

(バックコート層組成)

カーボンブラック-1	80.0重量部
(Scウルトラ: コロンビヤンカーボン社製)	
(平均粒径21nm、BET220m ² /g)	
(可溶性ナトリウムイオン17ppm含有)	
(可溶性カリウムイオン9ppm含有)	
カーボンブラック-2	1.0
(MT-CI: コロンビヤンカーボン社製)	
(平均粒径350nm、BET8m ² /g)	
(可溶性ナトリウムイオン46ppm含有)	
(可溶性カリウムイオン27ppm含有)	
α -酸化鉄(戸田工業(株)製 100ED)	1.0
(平均粒径0.1 μm)	
塩化ビニル共重合体C	40.0
(日信化学工業(株)製、MPR-TA)	
(塩ビ-酢ビ-ビニルアルコール共重合体、平均重合度420)	
塩化ビニル共重合体D	25.0

さ(Ra)が12nmのポリエチレンテレフタレート(厚さ7.5 μm)上に塗布、配向処理、乾燥、カレンダー処理を行った。さらに磁性層の反対側面に、下記の組成のバックコートを乾燥厚み0.5 μm になるように塗布を行い、カレンダー処理後熱硬化を行った。

【0135】こうしてできあがった原反を8mm幅に切断し、磁気記録媒体(磁気テープ)とした。

【0136】

し、重合反応を進めた。反応停止後、未反応塩化ビニルを回収し脱液して塩化ビニル系共重合体を得た。

【0137】このようにして得られた塩化ビニル系共重合体を蒸留水で十分に水洗し、スプレードライヤーで熱風乾燥した。

【0138】次いで、この乾燥後の塩化ビニル系共重合体をポリエステルポリウレタンとともにメチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサノン混合溶液中に溶解し、この溶解樹脂溶液を95%カット濾過精度が75mのフィルターを用いて濾過した。

【0139】

(日信化学工業(株)製、MPR-ANO(L))

(塩ビ-酢ビ-ビニルアルコール共重合体、窒素原子390ppm

含有、平均重合度340)

ポリエステルポリウレタン 35.0

(TS9555:東洋紡(株)製)

(-SO₃Na含有、数平均分子量40000)

メチルエチルケトン 700.0

トルエン 400.0

シクロヘキサノン 300.0

(実施例2) 実施例1において、磁性層の塩化ビニル系共重合体の成分Bとして、ヒドロキシエチルメタクリレートに代えてヒドロキシプロピルメタクリレートを用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0140】(実施例3) 実施例1において、磁性層の塩化ビニル系共重合体の成分Bとして、ヒドロキシエチルメタクリレートに代えてヒドロキシプロピルアクリレートを用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0141】(実施例4) 実施例1において、磁性層の塩化ビニル系共重合体の成分Aとして、アリルグリシジルエーテルに代えてグリシジルメタクリレートを用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0142】(実施例5) 実施例1の磁性層の塩化ビニル系共重合体合成において、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えなかった以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0143】(実施例6) 実施例1の磁性層の塩化ビニル系共重合体合成において、スプレードライ法に代えてフリーズドライ法を用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。なお、ここでのフリーズドライ法では、合成後の塩化ビニル系共重合体を濾過、水洗した後、凍結乾燥を行った。

【0144】(実施例7) 実施例1の磁性層の塩化ビニル系共重合体合成において、スプレードライ法の後、濾過を行わずに、蒸留水で水洗して共重合体中の残余の過

10 硫酸カリウムを実施例1のものに比べて半減させた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0145】(比較例1) 実施例1の磁性層の塩化ビニル共重合体合成において、スプレードライ後、そのまま特に後処理を行わなかった以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0146】(実施例8) 実施例1において、塩化コバルト(CoCl₂)をCo量がFeに対して25.0重量%となるように代えて得た金属磁性粉末を用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

20 【0147】(実施例9) 実施例8において、分散メディアとして硬質ガラスビーズ(SiO₂ 72重量部、CaO 17重量部、MgO 18重量部、Al₂O₃ 13重量部、ZrO₂ 3重量部、TiO₂ 1重量部)を用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

【0148】(比較例2) 実施例8において、分散メディアとして軟質ガラスビーズ(SiO₂ 72重量部、CaO 8重量部、MgO 4重量部、Al₂O₃ 2重量部、Na₂O 8重量部、K₂O 6重量部)を用いた以外は、上記と同様にして、磁気記録媒体を得た。

30 【0149】これら各磁気記録媒体を用い、それぞれ上記基準に従って、各特性の評価を行った。結果を表1～3に示す。

【0150】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
<磁性層の塩化ビニル系 共重合体 (重量部)>				
塩化ビニル	100	100	100	100
B成分				
HEMA	10			10
HPMA		10		
HPA			10	
A成分				
AGE	25	25	25	
GMA				25
過硫酸カリウム	5	5	5	5
ドデシルベンゼンスル	2	2	2	2
ホン酸ナトリウム				
水酸化ナトリウム	0.7	0.7	0.7	0.7
(製法)				
フリーズドライ	—	—	—	—
スプレードライ	○	○	○	○
濾 過	○	○	○	○
分散メディア	セラミック	セラミック	セラミック	セラミック
<磁気記録媒体特性>				
残留磁束密度 (Br)	3120	3090	3100	3070
角型比 (Br/Bm)	0.83	0.81	0.82	0.81
7MHz出力	+1.3	+1.1	+1.2	+1.0
Kイオン溶出濃度(ppm)	52	53	55	57
保存DO増加 (個)				
保存前	3	3	3	4
保存後	7	7	8	9
電磁特性劣化	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3
目づまり発生率				
0℃ (%)	1	1	1	1
40℃ (%)	2	2	2	2

注) HEMA: ヒドロキシエチルメタクリレート;
 HPMA: ヒドロキシプロピルメタクリレート;
 HPA: ヒドロキシプロピルアクリレート;
 AGE: アリルグリシジルエーテル;
 GMA: グリシジルメタクリレート

【0151】

30 【表2】

表 2 (表1の続き)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
<磁性層の塩化ビニル系 共重合体 (重量部)>				
塩化ビニル	100	100	100	100
B成分				
HEMA	10	10	10	10
HPMA				
HPA				
A成分				
AGE	25	25	25	25
GMA				
過硫酸カリウム	5	5	5	5
ドデシルベンゼンスル	-	2	2	2
ホム酸ナトリウム				
水酸化ナトリウム	0.7	0.7	0.7	0.7
(製法)				
フリーズドライ	-	○	-	-
スプレードライ	○	-	○	○
濾過	○	○	- (水洗)	-
分散メディア	セラミック	セラミック	セラミック	セラミック
<磁気記録媒体特性>				
残留磁束密度 (Br)	9030	3150	9065	2900
角型比 (Br/Bm)	0.81	0.85	0.80	0.83
7MHz出力	+0.7	+1.5	+1.0	-0.2
Kイオン溶出濃度(ppm)	50	40	90	109
保存DO増加 (個)				
保存前	3	2	4	4
保存後	6	4	20	126
電磁特性劣化	-0.2	-0.1	-0.2	-1.0
目づまり発生率				
0℃ (%)	1	1	1	2
40℃ (%)	1	1	5	10

注) HEMA: ヒドロキシエチルメタクリレート;
 HPMA: ヒドロキシプロピルメタクリレート;
 HPA: ヒドロキシプロピルアクリレート;
 AGE: アリルグリシジルエーテル;
 GMA: グリシジルメタクリレート

表 3 (表2の続き)

	実施例 8	実施例 9	比較例 2
<磁性層の塩化ビニル系 共重合体(重量部)>			
塩化ビニル	100	100	100
B成分			
HEMA	10	10	10
HPMA			
HPA			
A成分			
AGE	25	25	25
GMA			
過硫酸カリウム	5	5	5
ドデシルベンゼンスル	2	2	2
ホン酸ナトリウム			
水酸化ナトリウム	0.7	0.7	0.7
(製法)			
フリーズドライ	—	—	—
スプレードライ	○	○	○
濾過	○	○	○
分散メディア	セラミック	硬質ガラス	軟質ガラス
<磁気記録媒体特性>			
残留磁束密度(B _r)	3780	3775	3703
角型比(B _r /B _m)	0.84	0.85	0.85
7MHz出力	+2.8	+2.5	+1.8
Kイオン溶出濃度(ppm)	70	91	125
保存DO増加(個)			
保存前	5	6	5
保存後	8	24	201
電磁特性劣化	-0.2	-0.9	-7.9
目づまり発生率			
0℃(%)	1	1	1
40℃(%)	2	4	15

注) HEMA: ヒドロキシエチルメタクリレート;
 HPMA: ヒドロキシプロピルメタクリレート;
 HPA: ヒドロキシプロピルアクリレート;
 AGE: アリルグリシジルエーテル;
 GMA: グリシジルメタクリレート

【0153】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明では、磁性粉末と結合剤を含有する磁性層を非磁性支持体上に設けてなる磁気記録媒体において、該磁性層1gから水中へ溶出されるカリウムイオン濃度が100ppm以下とな

るよう構成したので、分散性を低下させることなく磁性層の形成ができ、また高温高湿保存下においても保存以前の高い電磁変換特性を維持できる磁気記録媒体を提供することができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 高杉 康史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ 40
 ーディーケー株式会社内